

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

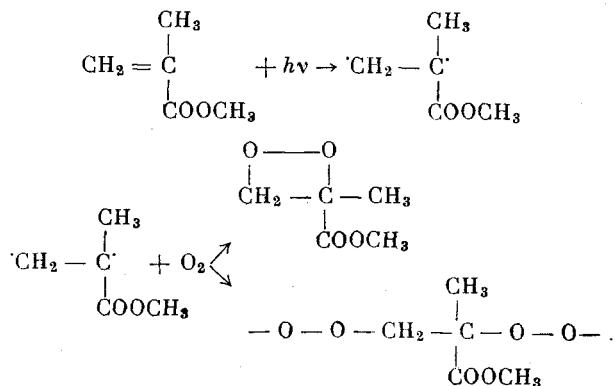
II. ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ СВЕТОМ

С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев

Хорошо известно, что ультрафиолетовый (УФ) свет вызывает полимеризацию винильных соединений, но метод фотополимеризации не нашел широкого применения. Неудобство данного метода связано с необходимостью длительного облучения с применением специальной кварцевой аппаратуры, с малой проникающей способностью активных лучей и т. п. Эти неудобства могут быть устранены при раздельном проведении процессов облучения (инициирования) и полимеризации. Однако эффект последействия (пост-эффект) при облучении жидкого мономера после удаления источника активации незначителен и полимеризация быстро прекращается.

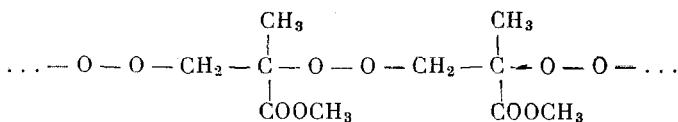
Ранее в работе [1] было показано, что облучение метилметакрилата (ММА) ионизирующими излучениями на воздухе не вызывает его полимеризации, а только ведет к накоплению активных перекисных соединений. Эти соединения после удаления кислорода из облученного мономера способны инициировать реакцию полимеризации.

Фотополимеризация, так же как и радиационная полимеризация, тормозится кислородом воздуха [2]. Механизм ингибирования реакции заключается в том, что радикалы, возникающие при облучении MMA, взаимодействуют с большей скоростью с кислородом, чем с MMA, образуя перекисные соединения, в том числе и перекисные радикалы, обладающие малой реакционной способностью:



Присоединение молекулы MMA к перекисному радикалу приводит к образованию более активного радикала, который, в свою очередь, преимущественно реагирует с кислородом. Таким образом идет образование не гомополимера, а сополимера мономера с кислородом, как это было по-

казано в случае термического окисления MMA [3]:



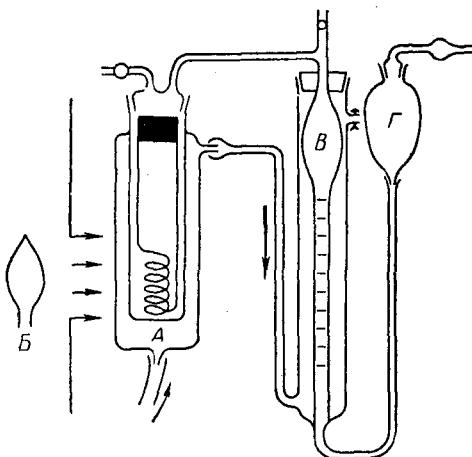
Образование гомополимера может протекать только в том случае, если из реакционной среды будет удален весь присутствующий кислород или он будет израсходован на образование сополимера.

Представлялось интересным проверить возможность использования эффекта последействия за счет образующихся при фотоокислении MMA перекисных соединений для инициирования реакции полимеризации.

Для исследования использовали тщательно очищенный от стабили-

Рис. 1. Схема установки для фотоокисления:

A — ячейка; *B* — источник УФ-света; *В* — бюретка; *Г* — напорная склянка



затора и перегнанный (при 100—120 м.м.) MMA. Облучение мономера проводили в кварцевой ячейке (рис. 1, *A*) емкостью 15 мл, терmostатированной током дистиллированной воды (слой воды 1,5 см). Источником УФ-света служила ртутная лампа ПРК-2 (рис. 1, *Б*), которая находилась на расстоянии 10 см от ячейки. Лампа работала в стандартном режиме, который контролировали амперметром и вольтметром. Потребляемая мощность равнялась 375 вт. Все опыты были проведены при одной интенсивности, которая была полукачественно оценена при помощи актинометра с уранилоксалатом [4]. Вычисленное значение I , равное $2,4 \cdot 10^{16}$ квантов/мл·сек, представляет собой количество квантов света, поглощенных 1 мл раствора уранилоксалата, находящегося в ячейке (эффективная область актинометра от 2000 до 4400 Å, квантовый выход принят равным 0,55). Используемый нами актинометр поглощал полностью весь далекий ультрафиолет вплоть до линии 3130 Å и только частично длинноволновую область (коэффициент поглощения для этой области мал).

Для поддержания во время облучения постоянной концентрации растворенного в мономере кислорода мономер перемешивали прыгающей магнитной мешалкой. Объем поглощенного кислорода измеряли бюреткой *В*, соединенной с напорной склянкой *Г*, которую заполняли MMA.

Расход кислорода при облучении мономера определяли при нескольких температурах. Для опытов, проводившихся при 20°, параллельно измерению количества поглощенного кислорода определяли концентрацию перекисных соединений в облученном мономере в зависимости от дозы. Определения проводили йодометрически в среде уксусной кислоты методом потенциометрического титрования [5]. Все операции проводили в атмосфере чистого аргона.

Результаты измерений расхода кислорода в зависимости от продолжительности облучения представлены на рис. 2. Вид кривых ничем не отличается от вида аналогичных кривых, полученных при термическом окислении MMA [3], но скорость окисления в нашем случае выше на порядок и более. Было найдено, что поглощение кислорода при облучении не зависит от парциального давления последнего в пределах 100—700 м.м.

Ход кривых поглощения кислорода существенно зависит от наличия следов перекиси в исходном мономере. Так, например, кривая 4 (20°) относится к дважды перегнанному мономеру и взятому для опыта сразу после перегонки, а все остальные кривые — к мономеру, хранившемуся некоторое время на воздухе. Как видно из рис. 2, температура существенно

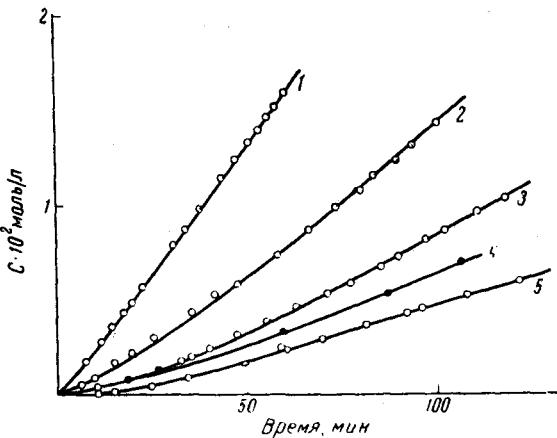


Рис. 2. Зависимость расхода кислорода от продолжительности облучения:

1 — 40°; 2 — 30°; 3 — 20°; 4 — 20° (свежеперегнанный мономер); 5 — 15°

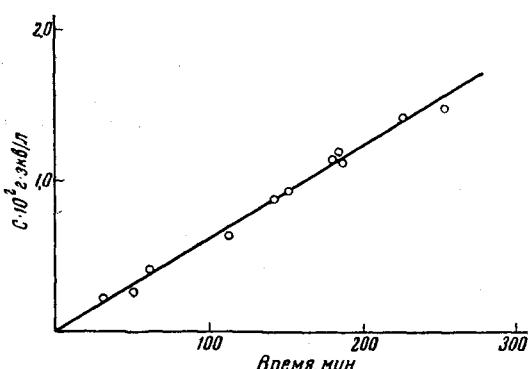
влияет на процесс фотоокисления MMA. Если считать, что коэффициент поглощения и выход первичного продукта практически не зависят от температуры, то скорость реакции определяется только скоростью вторичных процессов. Подсчет кажущейся энергии активации по относительным скоростям реакции дает величину, равную 10 ккал/моль.

По прекращении облучения мономера наблюдается эффект последействия (продолжается поглощение кислорода с затухающей скоростью), величина которого зависит от интенсивности света. Большие интенсивности вызывает больший эффект последействия, что связано с повышенной концентрацией частиц, образованных при первичном процессе действия света на вещество. Облучение при 30—40° приводит к потемнению мономера, тогда как

Рис. 3. Зависимость концентрации перекисей от продолжительности облучения

даже большие дозы при 15—20° не вызывают изменения его внешнего вида. Это явление можно связать с разложением перекисных соединений при высоких температурах. Действительно, единичные опыты по определению перекисей показали, что при одинаковом количестве поглощенного кислорода в случае низких температур образуется большее количество перекисей, чем при высоких температурах.

Зависимость концентрации образующихся перекисей от продолжительности облучения (дозы) при 20° представлена на рис. 3. Как и в случае радиационного окисления [1], количество перекисей прямо пропорционально дозе. При определениях перекисных соединений было обнаружено,



что концентрация выделявшегося йода достигала максимального значения через 3—4 часа после добавления в анализируемый раствор йодистого калия. (Точки, нанесенные на рис. 3, соответствуют этому максимальному значению.) Далее наблюдается уменьшение концентрации йода, что связано с присоединением его по двойной связи и взаимодействием с разнообразными продуктами фотоокисления. Реакция с титановым реагентом дала отрицательный результат, что указывает на отсутствие перекиси водорода и легкогидролизующихся оксиалкилгидроперекисей и ацилпереки-

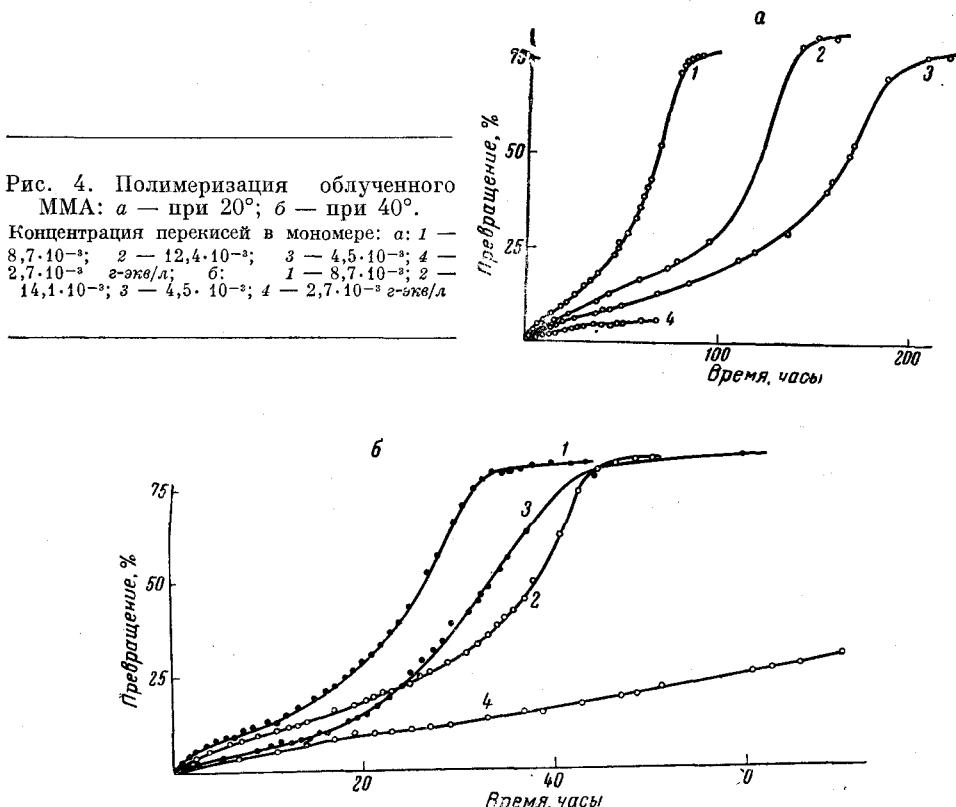


Рис. 4. Полимеризация облученного
ММА: *a* — при 20°; *b* — при 40°.

Концентрация перекисей в мономере: *a*: 1 — $8,7 \cdot 10^{-3}$; 2 — $12,4 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2,7 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л; *b*: 1 — $8,7 \cdot 10^{-3}$; 2 — $14,1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2,7 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л

сей. Указанные выше причины не позволили дифференцировать перекиси, как это выполнено Бах для случая радиационного окисления углеводородов [5].

Сразу после облучения 1—3 мл ММА заливали на воздухе в дилатометр [6], мономер замораживали и систему откачивали до остаточного давления $2-3 \cdot 10^{-2}$ мм, затем операции замораживания и откачивания повторяли. После заполнения дилатометра ртутью его помещали в термостат, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Кинетику полимеризации наблюдали визуально (ошибка отсчета $\pm 0,5^\circ$ при трех температурах). Изучали образцы мономера, облученные различное время при 20°. Так как при стоянии облученного мономера на воздухе протекает его термическое самоокисление, то воспроизведимые результаты получали только в том случае, когда образец ставили на полимеризацию немедленно после облучения. На рис. 4, *a* и *b* проведены кинетические кривые полимеризации при 20 и 40° для образцов, облученных разными дозами; на рис. 5 представлена кинетика полимеризации в зависимости от температуры при постоянной дозе.

Вид кинетических кривых подобен виду аналогичных кривых, полученных при обычной перекисной полимеризации. Однако имеется и существенное отличие, которое заключается в том, что в нашем случае «гель-

эффект» наблюдается при больших степенях превращения. Такое различие можно приписать дополнительному обрыву цепей (кроме обрыва вследствие рекомбинации радикалов, ведущих цепи) в результате взаимодействия радикалов с продуктами распада перекисей и другими ингибиторами [1]. На существование такого обрыва указывает факт уменьшения скорости полимеризации при больших дозах (рис. 6), несмотря на то что концентрация перекисей, как это видно из рис. 3, увеличивается. Кривая зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации перекисных соединений имеет при высоких температурах более резкий максимум, чем при низких. Рис. 7 наглядно показывает отклонение зависимости начальной скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации перекисей $[C]$ в сторону пропорциональности от первой степени концентрации. Это свидетельствует о том, что обрыв цепей частично происходит в результате реакции макрорадикалов с ингибирующими соединениями.

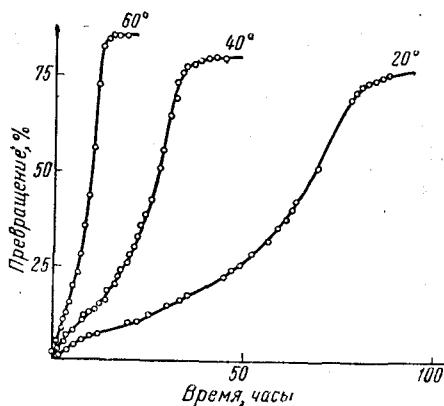


Рис. 5. Влияние температуры на ход кинетических кривых полимеризации MMA (концентрация перекиси $8,7 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л)

ры образцов мономера, облученных наружено наличие карбонильной группы двойной связи $C = C$, сопряженной двойной связи, а также присутствие гидроксильной и карбоксильной групп¹. Следовательно, в этом случае в основном имеет место образование продуктов, характерных для термического разложения перекисей [7].

Каждую полную энергию активации процесса рассчитывали на основании начальных скоростей полимеризации (для образцов мономера, облученных разными дозами) при трех температурах. Как видно из рис. 8, наклон кривых зависимости $\lg v_0$ от $1/T$ соответствует величине полной энергии активации, равной 11,2 ккал/моль. Эта величина ниже аналогичной величины при полимеризации MMA в присутствии перекиси бензоила (19,5 ккал/моль), динитрила азоизомасляной кислоты и других инициаторов [2,8]. Энергия активации реакции инициирования ($E_{ин}$), рассчитанная из уравнения $E = 1/2 E_{ин} + (E_p - 1/2 E_o)$ (E_p — энергия активации роста цепей, равная 6,3 ккал/моль; E_o — энергия активации обрыва цепей, равная 2,8 ккал/моль), равна 12,6 ккал/моль. Данная величина меньше энергии активации распада перекиси MMA (22 ± 1 ккал/моль), полученной при термическом окислении [3]. Значение полной энергии активации, вычис-

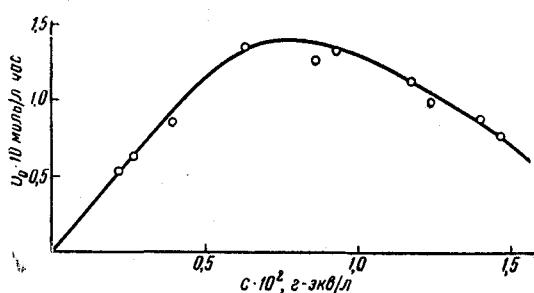


Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации перекисей

¹ ИК-спектры сняты в лаборатории молекуллярной спектроскопии Института химических наук АН КазССР, за что авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории.

ленное для изученного случая, в точности совпадает со значением, полученным при радиационном инициировании [1].

Интересно отметить, что в ходе кинетических кривых при степенях превращения 5—15% наблюдается перегиб. Мы полагаем, что этот факт связан с ускорением реакции на границе раздела мономер — ртуть. Действительно, во всех опытах по полимеризации в ртутном дилатометре при низких степенях превращения наблюдалось образование твердой пленки полимера (порядка 1 мм), которая не успевала растворяться в мономере.

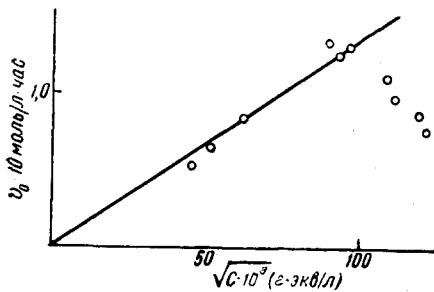


Рис. 7

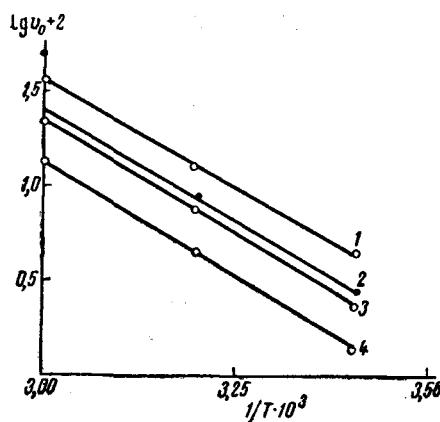


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $v_0 = \sqrt{C \cdot 10^3}$

Рис. 8. Зависимость $lg v_0$ от $1/T$ при различных концентрациях перекисей в облученном мономере:

1 — $8,7 \cdot 10^{-3}$; 2 — $14,1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $14,7 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2,7 \cdot 10^{-3}$ с-экв/л

Таким образом, результаты проведенных исследований указывают на то, что эффект последействия при облучении ММА УФ-светом может быть с успехом использован для проведения реакции полимеризации. Описанный способ позволяет проводить полимеризацию при низких температурах с разделением процессов инициирования и полимеризации.

Выводы

1. Изучена фотоокислительная активация метилметакрилата при облучении УФ-светом и дальнейшая разделенная полимеризация активированного мономера.

2. Показано, что количество образующихся при облучении перекисей прямо пропорционально дозе, причем в случае одинакового количества поглощенного кислорода при низких температурах концентрация перекисей значительно выше, чем при высоких. Каждущаяся энергия активации реакции окисления равна 10 ккал/моль. Наряду с накоплением перекисных соединений идет образование вторичных продуктов разложения перекисей (карбонил-, карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений).

3. Найдено, что активированный мономер способен полимеризоваться со значительной скоростью при низких температурах после удаления кислорода из системы. При этом «гель-эффект» наблюдается при больших степенях превращения, чем при полимеризации в присутствии обычных инициаторов. Энергия активации процесса полимеризации равна 11,2 ккал/моль.

4. Обнаружено инициирующее влияние поверхности раздела мономер — ртуть на процесс полимеризации метилметакрилата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, В. А. Сергеев, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, П. Я. Глазунов, Л. Д. Бубис, Докл. АН СССР, **126**, 123, 1959.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 10.
3. Cheng Ping, Tien In-Lin, Acta chim. Sinica, **24**, 135, 1958.
4. Т. Р. Мэссон, В. Бекельхейд, А. В. Нойес, Каталитические, фотохимические и электролитические реакции, Изд. ин. лит., 1960, стр. 242.
5. Н. А. Бах, Сб. Радиационная химия, Изд. АН СССР, 1955, стр. 145.
6. Б. Н. Морыгинов, Л. И. Ефимов, В. В. Любимова, Труды по химии и технологии полимеров, вып. 2, Горький, 368, 1958.
7. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, М.—Л., 1949.
8. Y. V. Schulz, F. Blaschke, Z. phys. chem., **50**, 305, 1941.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESES.

II. PHOTO-OXIDATIVE ACTIVATION OF METHYL METHACRYLATE
BY ULTRAVIOLET LIGHT*S. R. Rafikov, G. P. Gladyshev*

S u m m a r y

The photo-oxidative activation of methyl methacrylate on irradiation with ultraviolet light in the presence of oxygen has been investigated with the objective of subsequent polymerization of the activated monomer. Irradiation of methyl methacrylate in the presence of air affords peroxides which on elimination of oxygen are capable of initiating polymerization. The apparent activation energy of the oxidation reaction is 10 ± 1 kcal/mole. The amount of peroxides formed during the irradiation process is directly proportional to the dosage. The polymerization kinetics of the monomer in relation to the time of preliminary irradiation has been investigated. The «gel-effect» is observed at larger degrees of conversion than during polymerization in the presence of benzoyl peroxide and other initiators. The over-all activation energy of polymerization is 11.2 kcal/mole. The rate curves show a point of inflection at degrees of conversion 5—15%, due to additional initiation of the reaction at the monomer—mercury interface. Taking advantage of the aftereffect in the irradiation of methyl methacrylate one can carry out the polymerization reaction at low temperatures separately from the irradiation process.